

553871

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/094040 A1

(51)国際特許分類7:

B01D 53/02

Yukiko) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/005812

(74)代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA, Kenji et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町1-16 本郷ビル5階 Tokyo (JP).

(22)国際出願日:

2004年4月22日 (22.04.2004)

(25)国際出願の言語:

日本語

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26)国際公開の言語:

日本語

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30)優先権データ:
特願2003-119818 2003年4月24日 (24.04.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 井上 洋 (INOUE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 山中 弘次 (YAMANAKA, Koji) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 福子 (YOSHIDA, Akiko) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 川田 和彦 (KAWADA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 鳥山 由紀子 (TORIYAMA,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54)Title: CHEMICAL FILTER

A1

(54)発明の名称: ケミカルフィルター

WO 2004/094040 A1

(57)Abstract: A chemical filter, characterized in that it uses, as an adsorption layer, an organic porous ion exchanger which has an open pore structure wherein a meso pore having an average diameter of 5 to 1,000 μm is formed in the wall between a macro pore and a macro pore connected with each other, has a total pore volume of 1 to 50 ml/g, has ion-exchange groups being uniformly distributed, and has an ion-exchange capacity of 3.0 mg equivalent/g-dry porous material or more. The chemical filter can maintain the capacity of adsorbing and removing a gaseous contaminant even at an enhanced gas transmission rate, and can remove also a trace amount of a gaseous contaminant.

(57)要約: 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が5~1,000 μmのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1~50 ml/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が3.0 mg当量/g乾燥多孔質体以上の有機多孔質イオン交換体を吸着層として用いるケミカルフィルター。本発明によれば、気体透過速度が速くてもガス状汚染物質の吸着除去能力を保持でき、ガス状汚染物質が超微量であっても除去可能なケミカルフィルターを提供することができる。

明細書

ケミカルフィルター

5 技術分野

本発明は、気体を清浄化するためのフィルターに関し、特に、半導体産業や医療用等に用いられるクリーンルームやクリーンベンチ等の高度清浄空間を形成するため、クリーンルーム内の空気や雰囲気中に含まれる有機系ガス状汚染物質や無機系ガス状汚染物質を除去するケミカルフィルターに関するものである。

10 背景技術

従来、クリーンルーム等の高度清浄空間を形成するために用いるフィルターとしては、主に気体中の微粒子を除去する目的で H E P A (高効率微粒子除去) フィルターや U L P A (超高効率微粒子除去) フィルターがある。しかし、H E P A フィルターや U L P A フィルターは、有機系ガス状汚染物質や無機系ガス状汚染物質を除去するものではない。そこで、これらのガス状汚染物質を除去するために、酸やアルカリを添着させた薬品添着活性炭を充填したケミカルフィルターを用いる方法がある。また、特開 2002-248308 号公報には、イオン交換樹脂層の下流に、該イオン交換樹脂層より発生する汚染物質を吸着する物理吸着層を積層してなるケミカルフィルターが開示されている。また、特開平 10-230118 号公報には、強酸性カチオン纖維からなる領域と弱塩基性アニオン纖維からなる領域が、濾過行程の方向に沿って複数層を形成するように構成されたケミカルフィルターが開示されている。このように、ケミカルフィルターの吸着層として、薬品添着活性炭、粒状

イオン交換樹脂又はイオン交換纖維を用いることは知られている。

(特許文献 1)

特開2002-248308号公報 (請求項 1)

(特許文献 2)

5 特開平10-230118号公報 (請求項 1)

(特許文献 3)

特開2002-306976号公報 (請求項 1 ~ 5)

しかしながら、薬品添着活性炭は使用中に添着物が流出したり、また活性炭表面に析出した中性塩が気体中に飛散して汚染物質となる等の問題を有している。イオン交換樹脂やイオン交換纖維は使用中にそれ自身

10 が有機系の汚染物質を発生してしまうため、下流側に別途の物理吸着層を設ける必要がある。また、イオン交換樹脂を保持させたフィルターは、樹脂内部のイオン交換が遅く、イオン交換容量の全てが有効に使用できず、気体透過速度が速いとガス状汚染物質の吸着除去能力が低下する

15 いう問題がある。一方、イオン交換纖維を保持させたフィルターは、気体透過速度が速いとイオン交換纖維が変形し除去効率が低下すると共に、更にイオン交換容量が小さいため、汚染物質を高濃度で含む被処理気体と接触すると破壊し易いという問題がある。

一方、特開2002-306976号公報には、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1,000 μm のメソ

20 ポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1~50 ml/g であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5 mg 当量

/g 乾燥多孔質体以上の有機多孔質イオン交換体、これを両イオン交換

25 膜の間に充填してなる脱イオンモジュール及び該脱イオンモジュールを備える省電力型電気式脱イオン水製造装置が開示されている。しかしな

がら、特開2002-306976号公報には、連続気泡構造を有する

有機多孔質イオン交換体をケミカルフィルターとして使用する旨の記載は一切ない。

従って、本発明の目的は、上記従来の技術の課題を解決するものであって、気体透過速度が速くてもガス状汚染物質の吸着除去能力を保持
5 でき、ガス状汚染物質が超微量であっても除去可能なケミカルフィルターを提供することにある。

発明の開示

かかる実情において、本発明者らは銳意検討を行った結果、従来、電
10 気式脱イオン水製造装置の脱イオンモジュールに適用可能な連続気泡構

造を有する有機多孔質イオン交換体が、ガス状汚染物質の吸着能に優れ、それをケミカルフィルターの吸着層に用いれば、気体透過速度が速くてもガス状汚染物質の吸着除去能力を保持でき、ガス状汚染物質が超微量であっても除去可能であること等を見出し、本発明を完成するに至った。

15 すなわち、本発明は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $5 \sim 1,000 \mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1 \sim 50 \text{ ml/g}$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が 3.0 mg 当量/g 乾燥多孔質体以上の有

機多孔質イオン交換体を吸着層として用いるケミカルフィルターを提供
20 するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のケミカルフィルターに吸着層として使用される有機多孔質イ

オノン交換体の基本構造は、特開2002-306976号公報に記載さ

れる、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $5 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ のメソポアを有する

連続気泡構造である。すなわち、連続気泡構造は、通常、平均径 5～5,000 μm のマクロポアとマクロポアが重なり合い、この重なる部分が共通の開口となるメソポアを有するもので、その部分がオープンポア構造のものである。オープンポア構造は、気体を流せば該マクロポアと該
5 メソポアで形成される気泡内が流路となる。マクロポアとマクロポアの重なりは、1 個のマクロポアで 1～12 個、多くのものは 3～10 個である。メソポアの平均径が 5 μm 未満であると、気体の透過時の圧力損失が大きくなってしまうため好ましくない。一方、メソポアの平均径が 1,000 μm を越えると、気体と有機多孔質イオン交換体との接触が
10 不十分となり、その結果、吸着能力が低下してしまうため好ましくない。有機多孔質イオン交換体の構造が上記のような連続気泡構造をとることにより、マクロポア群やメソポア群を均一に形成できると共に、特公昭
62-42658 等に記載されているような粒子凝集型多孔質イオン交換体に比べて、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。
15 このため、これをケミカルフィルターの吸着層として用いると、吸着能力が格段に向上するため、非常に有利である。

また、該有機多孔質イオン交換体は、1～50 ml/g の全細孔容積を有するものである。全細孔容積が 1 ml/g 未満であると、単位断面積当りの透過気体量が小さくなってしまい、処理能力が低下してしまう
20 ため好ましくない。一方、全細孔容積が 50 ml/g を超えると、有機多孔質体の強度が著しく低下してしまうため好ましくない。全細孔容積は、従来の多孔質イオン交換樹脂では、せいぜい 0.1～0.9 ml/g であり、それを超える従来にはない 1～50 ml/g の高細孔容積のものが使用できる。

25 また、該有機多孔質イオン交換体の気体の透過性は、空気を代表として用い、該有機多孔質イオン交換体の厚みを 10 mm とした時の透過量が、

100～50,000 m³/ 分・m²・MPa の範囲にあることが好ましい。透過量および全細孔容積がこの範囲にあれば、これをケミカルフィルターの吸着層として用いた場合、気体との接触面積が大きく、かつ気体の円滑な流通が可能となる上に、十分な機械的強度を有しているため好ましい。連続気泡を形成する骨格部分の材料は、架橋構造を有する有機ポリマー材料を用い、該ポリマー材料はポリマー材料を構成する全構成単位に対して、1～90モル%の架橋構造単位を含むことが好ましい。架橋構造単位が1モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、90モル%を越えると、イオン交換基の導入が困難となり、イオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。該ポリマー材料の種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリビニルベンジルクロライド等のスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ(ハロゲン化オレフィン)；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の(メタ)アクリル系ポリマー；スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のモノマーを重合させて得られるホモポリマーでも、複数のモノマーを重合させて得られるコポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さから、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい材料として挙げられる。本発明に係る有機多孔質イオン交換体の連続気泡構造は、SEMで容易に観察できる。

本発明のケミカルフィルターを構成する有機多孔質イオン交換体は、

イオン交換基が均一に分布され、3.0 mg当量/g乾燥多孔質体以上、好ましくは3.5～5.5 mg当量/g乾燥多孔質体のイオン交換容量を有しているものである。イオン交換容量が3.0 mg当量/g乾燥多孔質体未満であると、吸着能力が低下してしまうため好ましくない。また、イオン交換基の分布が不均一であると、吸着能にばらつきが生じ、除去能力が低下したり、寿命が短くなるため好ましくない。なお、ここで言う「イオン交換基が均一に分布された」とは、イオン交換基の分布が少なくとも μm オーダーで均一であることを言う。イオン交換基の分布状況は、EPMAやSIMS等を用いることで、簡単に確認することができる。有機多孔質体に導入するイオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、イミノ二酢酸基、リン酸基、リン酸エ斯特ル基等のカチオン交換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンimin基、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基；アミノリン酸基、スルホベタイン等の両性イオン交換基が挙げられる。

上記有機多孔質イオン交換体の製造方法としては、特に制限はなく、特開2002-306976号公報に記載される方法と同様である。すなわち、イオン交換基を含む成分を一段階で有機多孔質イオン交換体にする方法や、一旦、イオン交換基を含まない成分により有機多孔質体を形成した後、イオン交換基を導入する方法等が挙げられる。具体的には、例えばイオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水および必要に応じて重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを調製し、これを重合させた後、イオン交換基を導入すればよい。

イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、カルボン酸基、スルホン酸基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーを指すものである。これらモノマーの若干の具体例として

は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上を混合して用いても差し支えない。ただし、本発明においては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくともモノマーの一成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、1～90モル%、好ましくは3～80モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型（W/O）エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤；オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；ジステアリルジメチルアンモニウムクロ

ライド等の陽イオン界面活性剤；ラウリルジメチルベタイン等の両性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は、1種単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、油中水滴型エマールジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマールジョンを言う。上記界面活性剤の添加量は、油溶性モノマーの種類および目的とするエマールジョン粒子（マクロポア）の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油溶性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2～70%の範囲で選択することができる。また、必ずしも必須ではないが、有機多孔質体の気泡形状やサイズを制御するために、メタノール、ステアリルアルコール等のアルコール；ステアリン酸等のカルボン酸；オクタン、ドデカン等の炭化水素を系内に共存させることもできる。

重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であっても良く、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサン二トリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素- 塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム- 酸性亜硫酸ナトリウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。ただし、場合によっては、重合開始剤を添加しなくとも加熱のみや光照射のみで重合が進行する系もあるため、そのような系では重合開始剤の添加は不要である。

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水および重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマールジョンを形成させる際の混合方法としては、特に制限はなく、各成分を一括して一度に混合する方法；油溶性モノマー、界面活性剤および油溶性重合開始剤である油溶性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分とを別々に均一溶解させた後、

それぞれの成分を混合する方法等が使用できる。エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のミキサーやホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得るのに適切な装置を選択すれば良いが、被処理物を混合容器に入れ、該混合容器を傾斜させた状態で公転軸の周りに公転させながら自転させることで、被処理物を攪拌混合する、所謂遊星式攪拌装置と称される混合装置が好ましく用いられる。この遊星式攪拌装置は、例えば、特開平6-71110号公報や特開平11-104404号公報等に開示されているような装置である。また、混合条件についても特に制限はなく、目的のエマルジョン粒径を得ることができる攪拌回転数や攪拌時間を、任意に設定することができる。

このようにして得られた油中水滴型エマルジョンを重合させる重合条件は、モノマーの種類、重合開始剤系により様々な条件が選択できる。例えば、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、30～100°Cで1～48時間加熱重合させればよく、重合開始剤として過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、0～30°Cで1～48時間重合させれば良い。重合終了後、内容物を取り出し、必要であれば、未反応モノマーと界面活性剤除去を目的に、イソプロパノール等の溶剤で抽出して有機多孔質体を得る。

上記の有機多孔質体にイオン交換基を導入する方法としては、特に制限はなく、高分子反応やグラフト重合等の公知の方法を用いることができる。例えば、スルホン酸基を導入する方法としては、有機多孔質体がスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法；有機多孔質体にラジカル開始基や

連鎖移動基を導入し、ステレンスルホン酸ナトリウムやアクリルアミド
-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合する方法；同様にグリ
シジルメタクリレートをグラフト重合した後、官能基変換によりスルホ
ン酸基を導入する方法等が挙げられる。また、四級アンモニウム基を導
5 入する方法としては、有機多孔質体がステレン-ジビニルベンゼン共重合
体等であればクロロメチルメチルエーテル等によりクロロメチル基を導
入した後、三級アミンと反応させる方法；有機多孔質体をクロロメチル
スチレンとジビニルベンゼンの共重合により製造し、三級アミンと反応
させる方法；有機多孔質体にラジカル開始基や連鎖移動基を導入し、N,
10 N, N-トリメチルアンモニウムエチルアクリレートやN, N, N-ト
リメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドをグラフト重合する方
法；同様にグリシジルメタクリレートをグラフト重合した後、官能基変
換により四級アンモニウム基を導入する方法等が挙げられる。また、ベ
タインを導入する方法としては、上記の方法により有機多孔質体に三級
15 アミンを導入した後、モノヨード酢酸を反応させ導入する方法等が挙げ
られる。なお、導入するイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノ
二酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エ斯特ル基等のカチオン交
換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ
基、ポリエチレンイミン基、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等の
20 アニオン交換基；アミノリン酸基、ベタイン、スルホベタイン等の両性
イオン交換基が挙げられる。

本発明のケミカルフィルターは、吸着層を備えるものであれば、フィ
ルターの構成に特に制限はないが、通常、吸着層と該吸着層を支持する
支持枠体（ケーシング）とで構成される。該支持枠体は吸着層を支持す
25 ると共に、既存設備（設置場所）との接合を司る機能を有する。支持部
材の被処理気体流通部分は、脱ガスのないステンレス、アルミニウム、

プラスチック等の素材からなる。吸着層の形状としては、特に制限されず、所定の厚みを有するブロック形状、薄板を複数枚重ね合わせた積層形状などが挙げられる。また、吸着層からガス状有機系汚染物質が極微量発生する恐れのある場合、あるいは被処理気体中の有機性ガス状汚染物質の濃度が高い場合には、吸着層の下流側に物理吸着層を付設することが、下流側の物理吸着層で上流側の吸着層で除去できなかった残部のガス状有機系汚染物質を確実に除去できる点で好適である。

- 該物理吸着層としては、脱臭用途に使用できる吸着剤が使用できる。具体的には、活性炭、活性炭素繊維及びゼオライトなどが挙げられる。
- 該吸着剤は、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質体が好ましく、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質体がさらに好ましい。また、該物理吸着層から物理吸着剤などが飛散する恐れのある場合には、該物理吸着層の下流側に通気性を有するカバー材を配置することが好ましい。カバー材としては、有機高分子材料からなる不織布及び多孔質膜、並びにアルミニウム及びステンレス製のメッシュ等が挙げられる。これらの中、有機高分子材料からなる不織布や多孔質膜は低圧力損失で気体を透過でき、且つ微粒子捕集能力が高いため、特に好適である。

本発明のケミカルフィルターは、半導体産業や医療用等に用いられるクリーンルームやクリーンベンチ等の高度清浄空間を形成するため、クリーンルーム内の空気や雰囲気中に含まれる有機系又は無機系のガス状汚染物質及びその他の汚染物質をイオン交換又は吸着により除去する。ガス状汚染物質及びその他の汚染物質としては、二酸化硫黄、塩酸、フッ酸、硝酸等の酸性ガス、アンモニア等の塩基性ガス、塩化アンモニウム等の塩類、フタル酸エステル系に代表される各種可塑剤、フェノール系及びリン系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、リン系及びハロゲン系の難燃剤等が挙げられる。酸性ガス、塩基性ガス

及び塩類はイオン交換により除去でき、各種可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤及び難燃剤は強い極性を有するため、吸着により除去することができる。

本発明のケミカルフィルターの使用条件としては、公知の条件で行なうことができる。気体透過速度としては、特に制限されないが、例えば 5 0. 1～10 m/s の範囲である。従来の粒状イオン交換樹脂を吸着層として使用する場合、気体透過速度は 0. 3～0. 5 m/s 程度であるが、本発明のケミカルフィルターによれば、気体透過速度が 5～10 m/s のように速くても、連続気泡構造でありイオン交換容量が大きく且つ効率 10 良くイオン交換が行なわれるため、ガス状汚染物質を吸着除去できる。また、被処理空気中の汚染物質濃度において、従来のケミカルフィルターによれば、適用範囲はアンモニアの場合、通常 0. 1～10 μg/m³、塩化水素の場合、通常 5～50 ng/m³、二酸化硫黄の場合、通常 15 0. 1～10 μg/m³、フタル酸エステルの場合、通常 0. 1～5 μg/m³であるが、本発明のケミカルフィルターによれば、上記範囲に加えて、アンモニア 100 ng/m³以下、塩化水素 5 ng/m³以下、二酸化硫黄 100 ng/m³以下、フタル酸エステル 100 ng/m³以下の極微量濃度であっても十分除去できる。なお、吸着層として用いる 20 有機多孔質イオン交換体は、使用に際しては、従来のイオン交換樹脂の場合と同様、得られた有機多孔質イオン交換体を公知の再生方法により処理して用いる。すなわち、有機多孔質陽イオン交換体は、酸処理により酸型として用い、有機多孔質陰イオン交換体は、アルカリ処理により OH 型として用いる。

本発明のケミカルフィルターは、吸着層として用いる細孔容積や非表 25 面積が格段に大きく、その表面や内部にイオン交換基が高密度に導入されているため、気体透過速度が速くてもガス状汚染物質の吸着除去能力

を保持でき、また、ガス状汚染物質が超微量であっても除去可能である。すなわち、従来の粒状のイオン交換樹脂は、粒子内部のイオン交換が遅く、イオン交換容量の全てが有効に使用されない。例えば粒径 500 μm の粒状イオン交換樹脂の場合、効率よく吸着が行なわれる範囲が表面から 100 μm と仮定すると、表面層の体積分率は約 50 % であり、効率よく吸着が行なわれる範囲のイオン交換容量は約半分となる。一方、本発明に係る有機多孔質イオン交換体は壁の厚みが 2 ~ 10 μm であるため、全てのイオン交換基が効率よく使用される。

(実施例)

10 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

製造例 1 (有機多孔質陽イオン交換体の製造)

ステレン 19.24 g、ジビニルベンゼン 1.01 g、ソルビタンモノオレート 1.07 g およびアゾビスイソブチロニトリル 0.05 g を混合し、均一に溶解させた。次に当該ステレン/ジビニルベンゼン/ソルビタンモノオレート/アゾビスイソブチロニトリル混合物を 180 g の純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて 13.3 kPa の減圧下、底面直径と充填物の高さの比が 1 : 1、公転回転数 1000 回転/分、自転回転数 330 回転/分で 2 分間攪拌し、油中水滴型エマルジョンを得た。乳化終了後、系を窒素で十分置換した後密封し、静置下 60 °C で 24 時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで 18 時間ソックスレー抽出し、未反応モノマー、水およびソルビタンモノオレートを除去した後、85 °C で一夜減圧乾燥した。このようにして得られたステレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を 3 モル% 含有した有機多孔質体の内部構造を SEM により観察した結果、当該有機多孔質体は連続気泡

構造を有していた。

次いで上記有機多孔質体を切断して 5. 9 g を分取し、ジクロロエタン 800 ml を加え 60°C で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸 30. 1 g を徐々に加え、室温で 24 時間反応させた。その後、
5 酢酸を加え、多量の水中に反応物を投入し、水洗して有機多孔質陽イオン交換体を得た。この有機多孔質陽イオン交換体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で 4. 8 mg 当量/g であり、EPMA を用いた硫黄原子のマッピングにより、スルホン酸基が μm オーダーで有機多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、SEM 観察により、有機
10 多孔質体の連続気泡構造はイオン交換基導入後も保持されていることを確認した。また、この有機多孔質陽イオン交換体のメソポアの平均径は、30 μm、全細孔容積は 10. 2 ml/g であった。

製造例 2 (有機多孔質陰イオン交換体の製造)

ステレン 19. 24 g に代えてクロロメチルスチレン 19. 24 g を用いたこと及びソルビタンモノオレートの量を 2. 25 g に変更したこと以外は、製造例 1 と同様の方法で有機多孔質体を製造した。得られた有機多孔質体の内部構造を SEM により観察した結果、該有機多孔質体は製造例 1 と類似の連続気泡構造を有していることが確認できた。この有機多孔質体を切断して 5. 0 g を分取し、テトラヒドロフラン 500
15 g を加え 60°C で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、トリメチルアミン (30%) 水溶液 65 g を徐々に加え、50°C で 3 時間反応させた後、室温で一昼夜放置した。反応終了後、有機多孔質体を取り出し、アセトンで洗浄後水洗し、乾燥して有機多孔質陰イオン交換体を得た。この有機多孔質陰イオン交換体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で 3.
20 7 mg 当量/g であり、SIMS により、トリメチルアンモニウム基が有機多孔質体に μm オーダーで均一に導入されていることを確認した。ま
25

た、SEM観察により、有機多孔質体の連続気泡構造はイオン交換基導入後も保持されていることを確認した。また、この有機多孔質陽イオン交換体のメソポアの平均径は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、全細孔容積は 9.8 ml/g であった。

5 実施例 1（有機多孔質陽イオン交換体を用いた塩基性ガスの吸着）

製造例 1で製造した有機多孔質陽イオン交換体を 3 N 塩酸中に 24 時間浸漬した後、純水で十分洗浄し、乾燥させた。得られた酸型有機多孔質陽イオン交換体を 25°C 、相対湿度 40% の状態で 48 時間放置した後、直径 15 mm 、厚み 10 mm の円板状に切り出し、それを 5 枚重ねて試作フィルターとし、これを円筒状カラムに充填してケミカルフィルターを作製した。このフィルターに 25°C 、 40% の温湿度条件下、アンモニア濃度 $2,000\text{ ng/m}^3$ の空気を面速 5.0 m/s で供給し、透過気体を超純水インピングジャ法でサンプリングし、イオンクロマトにてアンモニウムイオンの定量を行った。その結果、空気透過速度が速いにもかかわらず、空気中のアンモニア濃度は 50 ng/m^3 未満であり、完全にアンモニアを除去できた。

比較例 1（粒状陽イオン交換樹脂を用いた塩基性ガスの吸着）

有機多孔質陽イオン交換体に代えて、酸型にイオン交換した粒子状のイオン交換樹脂（アンバーライト IR 120B；ローム・アンド・ハース社製、イオン交換容量は乾燥樹脂換算で 4.4 mg当量/g ）を直径 15 mm 、高さ 50 mm の円筒状カラムに充填し、カラム両端に不織布を貼付して試作フィルターとしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアンモニアの除去テストを行った。透過空気中のアンモニア濃度は 90 ng/m^3 であり、空気透過速度が速い場合、完全にアンモニアを除去することはできなかった。

比較例 2（陽イオン交換纖維を用いた塩基性ガスの吸着）

有機多孔質陽イオン交換体に代えて、イオン交換纖維不織布（I E F-S C；ニチビ社製、イオン交換容量は乾燥不織布換算で 2. 0 mg当量/g）を直径 15 mm、高さ 50 mm の円筒状カラムに充填し、カラム両端に不織布を貼付して試作フィルターとしたことを除いて、実施例 1 と
5 同様の方法でアンモニアの除去テストを行った。透過気体中のアンモニア濃度は 80 ng/m³ であり、空気透過速度が速い場合、完全にアンモニアを除去することはできなかった。

実施例 2（有機多孔質陽イオン交換体を用いた高濃度塩基性ガスの吸着）

アンモニア濃度 2,000 ng/m³ の空気に代えて、アンモニア濃度
10 100 μg/m³ の空気としたこと、及び面速 5.0 m/s に代えて、面速
0.5 m/s とした以外は、実施例 1 と同様の方法でアンモニア除去の寿命試験を行なった。その結果、90% 以上の浄化効率を維持できる期間は 10 日間であった。

比較例 3（陽イオン交換纖維を用いた高濃度塩基性ガスの吸着）

15 アンモニア濃度 2,000 ng/m³ の空気に代えて、アンモニア濃度
100 μg/m³ の空気としたこと、及び面速 5.0 m/s に代えて、面速
0.5 m/s とした以外は、比較例 2 と同様の方法でアンモニア除去の寿命試験を行なった。その結果、90% 以上の浄化効率を維持できる期間は 3 日間であった。

20 実施例 3（有機多孔質陽イオン交換体を用いた極微量濃度塩基性ガスの吸着）

アンモニア濃度 2,000 ng/m³ の空気に代えて、アンモニア濃度
100 ng/m³ の空気とした以外は、実施例 1 と同様の方法でアンモニア除去の性能評価を行なった。その結果、透過気体中のアンモニア濃度
25 は 50 ng/m³ 未満であり、空気透過速度が 5.0 m/s と速くても、極微量のアンモニアを完全に除去することができた。

比較例 4(粒状陽イオン交換樹脂を用いた極微量濃度塩基性ガスの吸着)

アンモニア濃度 2,000 ng/m³の空気に代えて、アンモニア濃度 100 ng/m³の空気とした以外は、比較例 1 と同様の方法でアンモニア除去の性能評価を行なった。その結果、透過気体中のアンモニア濃度 5 は 90 ng/m³であり、空気透過速度が 5.0 m/s と速い場合、極微量のアンモニアを完全に除去することができなかった。

実施例 4(有機多孔質陰イオン交換体を用いた酸性ガスの吸着)

製造例 2 で製造した有機多孔質陰イオン交換体を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液中に 24 時間浸漬した後、純水で十分洗浄し、乾燥させた。得 10 られた OH 型有機多孔質陰イオン交換体を 25 °C、相対湿度 40 % の状態で 48 時間放置した後、直径 15 mm、厚み 10 mm の円板状に切り出し、それを 5 枚重ねて試作フィルターとし、これを円筒状カラムに充填してケミカルフィルターを作製した。このフィルターに 25 °C、40 % の温湿度条件下、二酸化硫黄濃度 800 ng/m³ の空気を面速 5.0 m 15 /s で供給し、透過気体を超純水インピング法でサンプリングし、イオンクロマトにて硫酸イオンの定量を行った。その結果、透過気体中の二酸化硫黄濃度は 50 ng/m³ 未満であり、完全に二酸化硫黄を除去できた。

20 産業上の利用可能性

本発明の有機多孔質イオン交換体を吸着層として用いるケミカルフィルターは、イオン交換基密度が高く大きな細孔容積と比表面積を有するため、高いガス状汚染物質除去能力を有しており、気体透過速度が速くてもガス状汚染物質の吸着除去能力を保持でき、超微量ガス状汚染物質 25 も除去可能である。そのため、既存の半導体産業や医療用クリーンルームを対象としたケミカルフィルターとして応用できるばかりでなく、今

後、要求清浄度が10倍以上厳しくなると予想される半導体産業でのクリーンルーム向けケミカルフィルターとして特に有用である。

請求の範囲

1. 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が 5
～ $1,000\text{ }\mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が
5 1～50 ml/g であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換
容量が 3.0 mg 当量/g 乾燥多孔質体以上の有機多孔質イオン交換体
を吸着層として用いることを特徴とするケミカルフィルター。
2. 前記有機多孔質イオン交換体が、有機多孔質陽イオン交換体又は有
機多孔質陰イオン交換体であることを特徴とする請求項 1 記載のケミカ
10 ルフィルター。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005812

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01D53/02 | | |
|---|--|-----------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01D53/02, B01J47/00 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2002-306976 A (Organo Corp.), 22 October, 2002 (22.10.02), Full text & EP 1386938 A1 & US 2003-189005 A1 & WO 02/83771 A1 | 1,2 |
| Y | JP 10-174838 A (Ebara Corp.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claim 6; Par. No. [0014] (Family: none) | 1,2 |
| Y | JP 2000-51634 A (Kabushiki Kaisha Seibu Giken), 22 February, 2000 (22.02.00), Claim 3 (Family: none) | 1,2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 14 July, 2004 (14.07.04) | Date of mailing of the international search report 03 August, 2004 (03.08.04) | |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer | |
| Facsimile No. | Telephone No. | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005812.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 11-226338 A (Takuma Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), (Family: none) | 1, 2 |

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 B01D 53/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 B01D 53/02, B01J 47/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|-----------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004 |

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 2002-306976 A(オルガノ株式会社)2002.10.22, 全文 & EP 1386938 A1 & US 2003-189005 A1 & WO 02/83771 A1 | 1, 2 |
| Y | JP 10-174838 A(株式会社荏原製作所)1998.06.30, 請求項6, 段落[0014] (ファミリーなし) | 1, 2 |
| Y | JP 2000-51634 A(株式会社西部技研)2000.02.22, 請求項3 (ファミリーなし) | 1, 2 |
| A | JP 11-226338 A(株式会社タクマ)1999.08.24(ファミリーなし) | 1, 2 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

森 健一

4Q 9263

電話番号 03-3581-1101 内線 3467